PHOTOSTIMULABLE PHOSPHOR

Publication number: WO9727267

Publication date:

1997-07-31

Inventor:

HASE TAKASHI (JP); KOTERA NOBORU (JP);

HAYAKAWA MORIO (JP); MIURA NORIO (JP);

SAKAMOTO HITOSHI (JP)

Applicant:

KASEI OPTONIX (JP); HASE TAKASHI (JP); KOTERA

NOBORU (JP); HAYAKAWA MORIO (JP); MIURA

NORIO (JP); SAKAMOTO HITOSHI (JP)

Classification:

- international:

C09K11/77; C09K11/77; (IPC1-7): C09K11/59;

C09K11/66

- European:

C09K11/77T6; C09K11/77T7

Application number: WO1996JP02149 19960730

Priority number(s): JP19960008630 19960122; JP19960054955 19960312

Also published as:

乙 EP0877070 (A1) 丒 US5951915 (A1)

EP0877070 (A4)

EP0877070 (B1)

DE69628201T (T2)

Cited documents:

] JP7011250

JP8127772

了 JP8073845

JP50049177

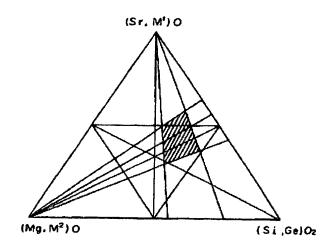
JP50049178

more >>

Report a data error here

Abstract of WO9727267

A photostimulable phosphor represented by the following chemical formula: m(Sr1-a,M<1>a)O.n (Mg1-b,M<2>b)O.2(Si1-c,Gec)O2:Eux,Lny (wherein M<1> represents Ca or Ba; M<2> represents Be, Zn, or Cd; Ln represents Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, B, Al, Ga, In, Tl, Sb, Bi, As, P, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Cr, or Mn; and a, b, c, m, n, x and y fall, respectively, within the following range: 0</=a</=0.8, 0</=b</=0.2, 0</=c</=0.2, 1.5</=m</=3.5, 0.5</=n</=1.5, 1x10<-5></=x</=1x10<-1>, and 1x10<-5></=y</=1x10<-1>) and containing halogenous elements such as F, Cl, Br or I in an amount of 1x10<-5>-1x10<-1>g.atm/mol.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

世界知的所有權機関 国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C09K 11/59, 11/66

A1

(11) 国際公開番号

WO97/27267

(43) 国際公開日

1997年7月31日(31.07.97)

(21) 国際出願番号

PCT/JP96/02149

(22) 国際出願日

1996年7月30日(30.07.96)

(30) 優先権データ

特願平8/8630 特願平8/54955 1996年1月22日(22.01.96)

1996年3月12日(12.03.96)

(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 化成オプトニクス株式会社(KASEI POTONIX, LTD.)[JP/JP]

〒105 東京都港区芝公開一丁目8番12号 Tokyo, (JP)

(72) 発明者;および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)

長谷 堯(HASE, Takashi)[JP/JP]

〒243-04 神奈川県海老名市中野579 Kanagawa, (JP)

小寺 昇(KOTERA, Noboru)[JP/JP]

〒250 神奈川県小田原市寿町3-6-29 Kanagawa, (JP)

早川守男(HAYAKAWA, Morio)[JP/JP]

〒259-01 神奈川県中郡二宮町百合ケ丘3-31-9 Kanagawa, (JP)

三浦典夫(MJURA, Norio)[JP/JP]

〒259-11 神奈川県伊勢原市桜台2-26-11 Kanagawa, (JP)

坂本 &(SAKAMOTO, Hitoshi)[JP/JP]

〒259-12 神奈川県平塚市長持201-6 Kanagawa, (JP)

(74) 代理人

弁理士 山本量三, 外(YAMAMOTO, Ryozo et al.)

〒101 東京都千代田区神田東松下町38番地

鳥本鋼業ビル Tokyo, (JP)

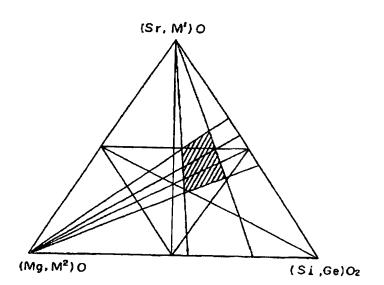
(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類

国際調査報告書

(54) Title: PHOTOSTIMULABLE PHOSPHOR

(54)発明の名称 蓄光性蛍光体

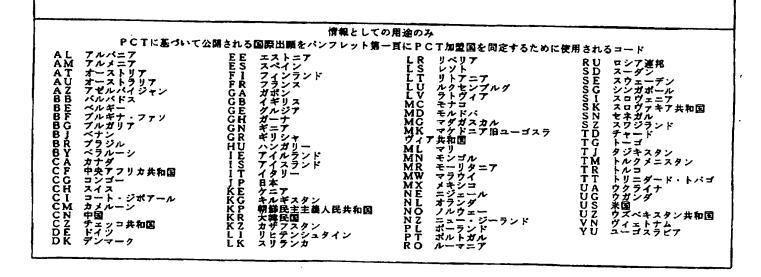


(57) Abstract

A photostimulable phosphor represented by the following chemical formula: m(Sr₁₊,M¹a)O.n(Mg₁₊,M²b)O.2(Si₁₊,Ge_c)O₂:Eu_x,Lny (wherein M' represents Ca or Ba; M' represents Be, Zn, or Cd; Ln represents Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, B, Al, Ga, In, Tl, Sb, Bi, As, P, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Cr, or Mn; and a, b, c, m, n, x and y fall, respectively, within the following range: $0 \le a \le 0.8$, $0 \le b \le 0.2$, $0 \le c \le 0.2$, $1.5 \le m \le 3.5$, $0.5 \le n \le 1.5$, $1 \times 10^{-5} \le x \le 1 \times 10^{-1}$, and $1 \times 10^{-5} \le y \le 1 \times 10^{-1}$) and containing halogenous elements such as F, Cl, Br or I in an amount of 1x10-3-1x10-1 g.atm/mol.

(57) 要約

 $m(Sr_{1-a},M^1a)O\cdot n(Mg_{1-b},M^2b)O\cdot 2(Si_{1-c},Ge_c)O_2$:Eux,Lnyで表され、式中、 M^1 はCa、Ba、 M^2 はBe、Zn、Cd、LnはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、B、Al、Ga、In、Tl、Sb、Bi、As、P、Sn、Pb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Cr、Mnを示し、式中、a、b、c、m、n、x、yは0 \le a \le 0.8、 $0\le$ b \le 0.2、 $0\le$ c \le 0.2、 $1.5\le$ m \le 3.5、 $0.5\le$ n \le 1.5、 $1\times10^{-5}\le$ x \le 1 $\times10^{-1}$ 、 $10^{-5}\le$ y1 $\times10^{-1}$ の範囲にあり、かつ、F、Cl、Br、I等のハロゲン元素を1 $\times10^{-5}\sim$ 1 $\times10^{-1}$ g·atm/母体1モルの範囲で含有する、蓄光性蛍光体である。



明細書

蓄光性蛍光体

技術分野

本発明は、屋内や屋外、さらに水中などの暗所における表示や、光源として利用することができ、耐侯性に優れ、長残光性を有し、紫外線及び/又は可視光線の励起によって青色から緑色発光を呈するユーロピウム主付活の珪酸塩系の蓄光性蛍光体に関する。

背景技術

蓄光性蛍光体は、蛍光体に何らかの励起を与えて発光させた後、励起を停止した後も発光を持続する蛍光体である。ところで、蓄光性蛍光体は、表示の多様化高機能化に伴い、蓄光性蛍光体の多色化、長残光化及び耐侯性改良が求められている。従来の蓄光性蛍光体は、発光・残光の色の種類が限定され、かつ、耐侯性が悪く、残光時間が短いものであった。

ところで、育色発光蓄光性蛍光体としては、(Ca,Sr)S:Bi蛍光体、黄緑色発光蓄光性蛍光体としては、ZnS:Cu蛍光体、また、赤色発光蓄光性蛍光体としては(Zn,Cd)S:Cu蛍光体が知られている。

しかし、上記(Ca,Sr)S:Bi蛍光体は、母体の化学安定性が極めて悪く、また、輝度及び残光特性も十分でないため、現在ではほとんど使用されていない。また、(Zn,Cd)S:Cu蛍光体は、毒性物質であるCdが母体の半分ほどを占めており、輝度及び残光特性も満足できないため、現在ではほとんど使用されていない。ZnS:Cuも湿気の存在下で紫外線により分解し、黒化しやすく、残光特性も不満であるが、安価なこともあり、時計の文字盤や避難誘導標識等屋内用に多用されている。

発明の開示

本発明は、上記の欠点を解消し、長残光特性を有し、青色から緑色発光を有し、さらに化学的に安定で耐侯性に優れた蓄光性蛍光体を提供しようとするものである。

即ち、本発明は、下記の構成からなる青色から緑色発光を呈する蓄光性蛍光体である。

- (1) Eu付活珪酸塩蓄光性蛍光体において、組成式m(Sr_{1-a} M¹ a)O·n(Mg_{1-b} M² b)O·2(Si_{1-c} Ge_c)O₂:Eu_x Lny で表され、式中 M¹ はCa及びBaから選択された一種以上の元素、M² はBe、Zn及びCdから選択された一種以上の元素、共付活剤LnはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、B、Al、Ga、In、Tl、Sb、Bi、As、P、Sn、Pb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Cr及びMnから選択された一種以上の元素を示し、式中a、b、c、m、n、x及びyは下記の範囲にあり、かつ、前記蛍光体はF、Cl、Br及びIから選択された一種以上のハロゲン元素を、1×10⁻⁵~1×10⁻¹g·atm/ 母体1モルの範囲で含有することを特徴とする蓄光性蛍光体。
 - $0 \le a \le 0.8$
 - 0 ≦b≦ 0.2
 - $0 \le c \le 0.2$
 - $1.5 \leq m \leq 3.5$
 - $0.5 \leq n \leq 1.5$
 - $1\times10^{-5} \le x \le 1\times10^{-1}$
 - $1\times10^{-5} \leq y \leq 1\times10^{-1}$
- (2) 前記m値が1.7 ≦m≦ 3.3なる条件を満たすことを特徴とする上記(1)に記載の 蓄光性蛍光体。
- (3) 前記共付活剤LnがDy、Nd、Tm、Sn、In及びBiから選択された一種以上の元素であることを特徴とする上記(1)ないし(2)に記載の蓄光性蛍光体。
- (4) 140~450nmの範囲の紫外線及び/又は可視光による励起後加熱昇温するときに、少なくとも室温以上において熱蛍光を呈することを特徴とする上記(1)~(3)のいづれか1項に記載の蓄光性蛍光体。

本発明者等は、 $(Sr,M^1)O$ - $(Mg,M^2)O$ - $(Si,Ge)O_2$ 系の蛍光体母体 $(M^1=Ca$ 及びBaの中の1種以上で、 $M^2=Be$ 、Zn及びCdの中の1種以上である)を中心に検討を進

めたところ、図1に斜線で示す領域の組成域に、長残光化に適した蛍光体母体が存 在することを見出した。

即ち、組成式m(Sr, M^1)O·n(Mg, M^2)O·2(Si,Ge)O $_2$ で表され、m、nが、 $1.5 \le m \le 3.5$ で、 $0.5 \le n \le 1.5$ の範囲が適している。

そして、本発明では、上記の蛍光体母体に対してEuで付活すると共に、Ln(Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、B、Al、Ga、In、Tl、Sb、Bi、As、P、Sn、Pb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Cr及びMnから選択された一種以上の元素)で共付活させ、かつ、ハロゲン元素(F,Cl,Br及びIから選択された一種以上の元素)を含有させることにより、発光センター(Eu)や含有元素の最適化に成功し、極めて長い残光特性を有し、化学的に安定で耐候性に優れた青色から緑色発光の蓄光性蛍光体を得ることに成功した。上記の共付活剤Lnの中でも、Dy、Nd、Tm、Sn、In及びBiが特に優れている。本発明の組成式において、Srの置換量aは0 $\leq a \leq 0.8$ 、好ましくは0 $\leq a \leq 0.4$ の範囲が適しており、0.8を越えて置換すると残光特性向上の効果が少なくなる。また、 M^2 元素の置換量bは0 $\leq b \leq 0.2$ 、好ましくは0 $\leq b \leq 0.1$ の範囲が適しており、0.2を超えて置換すると残光特性向上の効果が少なくなる。SiをGeに置換する量には0 $\leq c \leq 0.2$ 、好ましくは0 $\leq c \leq 0.1$ の範囲が適しており、0.2を越えると残光特性向上の効果が少なく、輝度も低下する。

また、蛍光体の母体構成成分である $m(Sr,M^1)$ O、 $n(Mg,M^2)$ O及び2(Si,Ge)O $_2$ の組成比を決める前記m,nの値は $1.5 \le m \le 3.5$ 及び $0.5 \le n \le 1.5$ 、好ましくは $1.7 \le m \le 3.3$ 及び $0.7 \le n \le 1.3$ の範囲が適しており、この範囲を外れると、目的以外の化合物ができたり、原料酸化物が残存するため、輝度が低下する。 付活剤のEuの配合量 $x(g\cdot atm)$ は、 $1\times 10^{-5} \le x \le 1\times 10^{-1}$ 、好ましくは $1\times 10^{-4} \le x \le 5\times 10^{-2}$ の範囲が適しており、 1×10^{-5} 未満では発光センターが少なくなり、目的の輝度が得られない。また、 1×10^{-1} を越えると濃度消光を起こし、輝度が低下すると共に残光特性も低下する。

共付活剤元素Lnの配合量 $y(g\cdot atm)$ は、 $1\times 10^{-5} \le y \le 1\times 10^{-1}$ 、好ましくは

 1×10^{-4} \leq y \leq 5×10^{-2} の範囲が適しており、 1×10^{-5} 未満では残光特性に効果が無く、 1×10^{-1} を越えると共付活剤元素により発光するため、青色から緑色の領域の発光を得ることができない。

本発明の蛍光体に添加するハロゲン元素は、一部融剤として結晶成長と発光センター及び共付活剤元素Lnの拡散に働き、輝度及び残光特性を向上させる。ハロゲン元素の添加量 $z(g\cdot atm)$ は、洗浄処理等後の分析値としての値で $1\times 10^{-5} \le z \le 1\times 10^{-1}$ 、好ましくは $1\times 10^{-4} \le z \le 1\times 10^{-2}$ が適している。 1×10^{-1} を越えると、蛍光体が焼結して粉体への処理が困難となり、 1×10^{-5} を下回ると、瞬時発光輝度及び残光低下等の不都合が生ずる。

そして、本発明の蓄光性蛍光体は、140~450nmの範囲の紫外線及び/又は可視光による励起後に、該蛍光体を加熱し昇温するときに、室温以上において熱発光を呈する。

本発明の蓄光性蛍光体は、次のようにして合成される。

蛍光体原料は、母体構成元素Sr,M¹(M¹=Ca及びBaの中の少なくとも1種)、Mg、M²(M²=Be、Zn、Cd)、Si及びGeと、付活剤Eu及び共付活剤Lnは各々酸化物もしくは焼成により容易に酸化物となりうる炭酸塩、硝酸塩、塩化物などの塩の形で用いる。また、ハロゲン元素はアンモニウム塩、アルカリ金属塩又は上記構成元素(母体構成元素、付活剤元素Eu、共付活剤元素Ln)のハロゲン化合物の形で用いる。そして、化学量論的に上記組成式の組成範囲になるように採取し、湿式又は乾式で充分に混合する。なお、希土類原料同志は共沈で混合させてもよい。

この混合物をアルミナルツボ等の耐熱容器に充填し、水素含有中性ガスの還元雰囲気中又は炭素還元雰囲気中で800~1400℃で1~12時間で1回以上焼成する。なお、複数焼成を行うときにも、最終焼成工程は必ず還元雰囲気中で行う。この焼成物を粉砕し、弱鉱酸洗、水洗、乾燥、篩分等を行い、本発明の蓄光性蛍光体を得る。

図2は、実施例1で合成された蓄光性蛍光体Sr_{1.995} MgSi₂ O₇: Eu_{0.005},Dy_{0.025},Cl_{0.025} の結晶構造を確認したX線回折図である。図3は、実施例2 で合成された蓄光性蛍光体 $Sr_{2.97}MgSi_2O_8$: $Eu_{0.03}$, $Dy_{0.025}$, $Cl_{0.025}$ の結晶構造を確認したX線回折図である。これら蛍光体組成のうち、Sr、Mg、Siの一部を請求項に記載の範囲で他の元素に置換してもほぼ同様の結果を示した。

図4は、実施例1の蓄光性蛍光体(曲線a)、実施例3で合成された蓄光性蛍光体 Sr1.995 Ca0.8 MgSi2 O7:Eu0.005,Dy0.025,Br0.025 (曲線b)、実施例5で合成された蓄光性蛍光体Sr1.995 Ba1.0 MgSi2 O7:Eu0.005,Dy0.025,Br0.025 (曲線c)に対し、365nm紫外線で励起した時の発光スペクトルを示したもので、それぞれの発光ピーク波長が470nm、500nm、450nmであった。また、図5は、実施例2の蓄光性蛍光体(曲線a)、実施例4で合成された蓄光性蛍光体Sr2.07Ca0.9 MgSi2 O8:Eu0.03,Dy0.025,Cl0.025(曲線b)、実施例6で合成された蓄光性蛍光体 Sr2.375,Ba0.6 MgSi2 O8:Eu0.025 Dy0.03.Br0.015 (曲線c)に対し、365nm紫外線で励起した時の発光スペクトルを示したもので、それぞれの発光ピーク波長が460nm、471nm、450nmであった。これらの蛍光体組成の一部を請求項に記載の範囲で他の元素で置換してもほぼ同様の結果を示した。

図6は、実施例1の蓄光性蛍光体を用いて、励起スペクトルの領域を測定して示したものである。また、図7は、実施例2の蓄光性蛍光体を用いて、励起スペクトルの領域を測定して示したものである。励起スペクトルの領域の測定は、分光光度計の出力側の分光波長を460nmに固定し、試料に照射する光の励起波長を変化させた時の460nm(出力光)の強度をプロットしたもので、縦軸は460nmの相対発光強度、横軸はスキャンする励起光の波長を意味する。この蛍光体組成の一部を請求項に記載の範囲で他の元素で置換してもほぼ同様の結果を示した。

図8は、実施例1の蓄光性蛍光体(発光スペクトルピーク波長470nm)、実施例3の蓄光性蛍光体(発光スペクトルピーク波長500nm)、実施例5の蓄光性蛍光体(発光スペクトルピーク波長450nm)、比較例1の蓄光性蛍光体(Sr1.995 MgSi2 O7:Eu0.005、発光スペクトルピーク波長470nm)及び、比較例3の蓄光性蛍光体(ZnS:Cu、発光スペクトルピーク波長516nm)に対し、昼光色蛍光ランプを用いて300ルックスで30分間照射し、照射停止2分後の残光特性を測定した。また、図9は、実施例2の蓄光性蛍光体(発光スペクトルピーク波長460nm)、実施例4の蓄光性

蛍光体(発光スペクトルピーク波長471nm)、実施例6の蓄光性蛍光体(発光スペクトルピーク波長450nm)、比較例2の蓄光性蛍光体(Sr_{2.97}MgSi₂O₈:Eu_{0.03}発光スペクトルピーク波長460nm)及び、比較例3の蓄光性蛍光体(ZnS:Cu、発光スペクトルピーク波長516nm)に対し、昼光色蛍光ランプを用いて300ルックスで30分間照射し、照射停止2分後の残光特性を測定した。測定方法は、いづれも上記の記載のように、30Wの昼光色蛍光ランプを試料に照射し、ランプを切った後の蛍光体の残光を視感度フィルター付き輝度計で残光の輝度を測定した。

図8及び図9から明らかなように、発光スペクトルピーク波長470nmの蓄光性蛍光体である実施例1は、比較例1に対して極めて顕著な残光特性を有することが分かる。また、発光スペクトルピーク波長460nmの蓄光性蛍光体である実施例2は、比較例2に対して極めて顕著な残光特性を有することがわかる。また、実施例4及び実施例6の蓄光性蛍光体も、発光色は異なるが、市販品に相当する比較例3のZnS:Cu黄緑色発光蛍光体と対比しても優れた残光特性を有していることがわかる。更にまた、実施例3、4、5および6の各蓄光性蛍光体も、発光色は異なるが、市販品に相当する比較例3のZnS:Cu黄緑色発光蛍光体と対比しても優れた残光特性を有していることがわかる。

図10は、実施例1、3及び5の各審光性蛍光体に対し、前記と同様に昼光色蛍光ランプ300ルックス15秒照射し、照射停止1分後の熱発光特性(グローカーブ)を化成オプトニクス社製、TLDリーダー(KYOKKO TLD-1300改良タイプ)を用いて約8~10℃/秒の昇温速度で測定し、その結果を示したグラフであり、図11は、実施例2、4および6の蓄光性蛍光体に対し、前記と同様に昼光色蛍光ランプ300ルックス15秒照射、照射停止1分後の熱発光特性(グローカーブ)を化成オプトニクス社製、TLDリーダー(KYOKKO TLD-1300改良タイプ)で測定し、その結果を示したグラフである。図10の曲線a~c及び図11の曲線a~cから明らかなように、実施例1~6の蓄光性蛍光体は、室温以上の温度域で上記の昇温速度で昇温すると、熱蛍光を呈することが分かる。

本発明の蓄光性蛍光体は、上記のように極めて高輝度長残光性を示し、耐侯性に 優れかつ化学的に安定なため、従来のZnS系の蓄光性蛍光体に比べても、屋内の

みならず屋外用など広い用途への利用を可能にする。例えば、種々の物品の表面 に塗布したり、プラスチックス、ゴム、塩化ビニール、合成樹脂又はガラス等 に混合し、成型体もしくは蛍光膜として、交通安全のための各種標識(例えば、交 通腕章、交通整理手袋、車の反射板、反射手旗、信号機、道路標識、非常用ロー プ、履物、安全傘、盲人用杖、ステッカー、ランドセル、雨カッパ、安全カバー など)、視認表示類(例えば、電話用ダイヤルカバー、スイッチ、階段の滑り止 め、非難用誘導板、タイヤ、マネキン、消火器、鍵、ドアー、蛍光ランプ、表示 テープなど)、装飾品(例えば、造花、アクセサリ類、インテリアプレート 類など)、各種レジャー用品(釣り用の浮き、玩具、ゴルフボール、曳網用ロー プ、凧、人工樹木、ジグソーパズルなど)、時計(例えば、文字板、指針、目盛り など)、事務用品及びOA機材類(例えば、筆記具、下敷き、定規、マーカーペン、 シール、液晶バックライト、太陽電池、卓上計算機、プリンター、インキな ど)、教育用品及び機材類(例えば、星座盤、惑星模型、透明画、鍵盤楽器、地図な ど)、建築資材類(例えば、コンクリート、ガードレール、工事用スケール、マン ホール用足場金具、タイル、化粧板、測量装置、巻き尺など)に幅広く利用するこ とができる。

特に、本発明の蓄光性蛍光体はこれを単独、または高演色性蛍光ランプ用の青ないし青緑色発光成分蛍光体として用い、これを蛍光ランプの管壁に塗布して、蛍光ランプの蛍光膜用として用いた場合、停電等により突然消灯された場合でも長時間高輝度に発光し続けるため、非常灯蛍光ランプ等用としても適用可能である。

図面の簡単な説明

図1は本発明の蓄光性蛍光体の母体をなす $(Sr,M^1)O$ - $(Mg,M^2)O$ - $(Si,Ge)O_2$ 系酸化物の三元状態図を示したグラフである。

図2は実施例1で合成した蓄光性蛍光体の結晶構造を確認したX線回折図である。 図3は実施例2で合成した蓄光性蛍光体の結晶構造を確認したX線回折図である。 図4は実施例1、3および5で合成された蓄光性蛍光体に対し、365nm紫外線で励起 した時の発光スペクトルをしめしたグラフである。 図5は実施例2、4および6で合成された蓄光性蛍光体に対し、365nm紫外線で励起 した時の発光スペクトルをしめしたグラフである。

図6は実施例1の蓄光性蛍光体の各発光スペクトルピークにおける励起スペクトルを示したグラフである。

図7は実施例2の蓄光性蛍光体の各発光スペクトルピークにおける励起スペクトルを示したグラフである。

図8は実施例1、3、5および比較例1の青色~緑色発光蓄光性蛍光体と、比較例3の 黄緑色発光蓄光性蛍光体の残光特性を比較したグラフである。

図9は実施例2、4、6および比較例2の青色~緑色発光蓄光性蛍光体と、比較例3の 黄緑色発光蓄光性蛍光体の残光特性を比較したグラフである。

図10は実施例1、3および5の蓄光性蛍光体の熱発光特性(グローカーブ)を示したグラフである。

図11は実施例2、4および6の蓄光性蛍光体の熱発光特性(グローカーブ)を示したグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下実施例により、本発明を更に詳細に説明するが、その要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

〔実施例1〕

SrCO ₃	29.5	g
MgO	4.0	g
SiO ₂	12.0	g
Eu ₂ O ₃	0.09	g
Dy ₂ O ₃	0.47	g
NH4 Cl	2.3	g

上記の原料を充分に混合し、アルミナルツボに詰めて電気炉を用い、窒素98%水 素2%の還元雰囲気中で1150℃で2時間焼成した。得られた焼成物を粉砕、水洗、 乾燥、飾分を行って蓄光性蛍光体を得た。 この蛍光体は、Sr_{1.995} MgSi₂ O₇:Eu_{0.005},Dy_{0.025},Cl_{0.025} の組成を有し、図2 のX線回折図を示し、365nm紫外線で励起したときの発光スペクトルは図4(曲線 a)のとおりで、その発光ピーク波長は470nmの青色発光蓄光性を有するものであった。また、励起スペクトルは、図6のように可視域まで広がっていた。残光特性は、図8(曲線a)示すように長残光を示した。また、グローカーブは図10のとおりであった。さらに、蛍光体の発光ピーク波長、残光特性(照射停止2分後と60分後の発光強度を、ZnS:Cu黄緑色発光蓄光蛍光体を100%にした発光強度比)及びグローカーブのピーク温度値を表1に記載した。

(実施例2)

SrCO ₃	43.8	g
MgO	4.0	g
SiO_2	12.0	g
Eu ₂ O ₃	0.53	g
Dy_2O_3	0.47	g
NH ₄ Cl	2.3	g

上記の原料を充分に混合し、アルミナルツボに詰めて電気炉を用い、窒素98%水 素2%の還元雰囲気中で1150℃で2時間焼成した。得られた焼成物を粉砕、水洗、 乾燥、篩分を行って蓄光性蛍光体を得た。

この蛍光体は、Sr2.97MgSi2 O8:Eu0.03Dy0.025 Cl0.025 の組成を有し、図3の X線回折図を示し、365nm紫外線で励起したときの発光スペクトルは図5(曲線a) のとおりで、その発光ピーク波長は460nmの青色発光蓄光性を有するものであった。また、励起スペクトルは、図7のように可視域まで広がっていた。残光特性は、図9(曲線a)示すように長残光を示した。

また、グローカーブは図11のとおりであった。さらに、蛍光体の発光ピーク波 長残光特性(照射停止2分後と60分後の発光強度を、ZnS:Cu黄緑色発光蓄光蛍光体を 100%にした発光強度比)及びグローカーブのピーク温度値を表1に記載した。

〔実施例3〕

SrCO ₃	17.6	g
CaCO ₃	8.0	g
MgO	4.0	g
SiO_2	12.0	g
Eu ₂ O ₃	0.09	g
Dy_2O_3	0.47	g
NH ₄ Br	3.3	g

上記の原料を充分に混合し、アルミナルツボに詰めて電気炉を用い、炭素還元雰囲気中で1200℃で2時間焼成した。得られた焼成物を粉砕、水洗、乾燥、篩分を行って蓄光性蛍光体を得た。

この蛍光体は、Sr1.195 Ca0.8 MgSi2 O7:Eu0.005,Dy0.025,Br0.025 の組成を有し、365nm紫外線で励起したときの発光スペクトルは図4(曲線b)のとおりで、そのピークは500nmの緑色発光蓄光性を有するものであった。また、残光特性は、図8(曲線b)示すように長残光を示した。また、グローカーブは図10(曲線b)のとおりであった。さらに、蛍光体の発光ピーク波長、残光特性(照射停止2分後と60分後の発光強度を、ZnS:Cu黄緑色発光蓄光蛍光体を100%にした発光強度比)及びグローピーク温度値を表1に記載した。

〔実施例4〕

SrCO ₃	30.6	g
CaCO ₃	9.1	g
MgO	4.0	g
SiO ₂	12.0	g
Eu ₂ O ₃	0.52	g
Dy ₂ O ₃	0.47	g
NH ₄ Cl	2.6	g

上記の原料を充分に混合し、アルミナルツボに詰めて電気炉を用い、炭素還元雰囲気中で1200℃で2時間焼成した。得られた焼成物を粉砕、水洗、乾燥、篩分を行って蓄光性蛍光体を得た。

この蛍光体は、Sr2.07Ca0.9 MgSi2 O8:Eu0.03Dy0.025 Cl0.02の組成を有し、365nm紫外線で励起したときの発光スペクトルは図5(曲線b)のとおりで、そのピークは471nmの青緑色発光蓄光性を有するものであった。また、残光特性は、図9(曲線b)示すように長残光を示した。また、グローカーブは図11(曲線b)のとおりであった。さらに、蛍光体の発光ピーク波長、残光特性(照射停止2分後と60分後の発光強度を、ZnS:Cu黄緑色発光蓄光蛍光体を100%にした発光強度比)及びグローピーク温度値を表1に記載した。

〔実施例5〕

SrCO ₃	14.7	g
BaCO ₃	19.7	g
MgO	4.0	g
SiO ₂	12.0	g
Eu_2O_3	0.09	g
Dy ₂ O ₃	0.47	g
NH ₄ Br	2.68	g

上記の原料を充分に混合し、アルミナルツボに詰めて電気炉を用い、窒素97%水 素3%還元雰囲気中で1200℃で3間焼成した。得られた焼成物を粉砕、水洗、乾 燥、篩分を行って蓄光性蛍光体を得た。

この蛍光体は、 $Sr_{0.995}$ $Ba_{1.0}$ $MgSi_2$ O_7 : $Eu_{0.005}$, $Dy_{0.025}$, $Br_{0.025}$ の組成を有し、365nm紫外線で励起したときの発光スペクトルは図4(曲線c)のとおりで、そのピークは450nmの青緑色発光蓄光性を有するものであった。また、残光特性は、図8(曲線c)示すように長残光を示した。

また、グローカーブは図10(曲線c)のとおりであった。さらに、蛍光体の発光 ピーク値、残光特性(照射停止2分後と60分後の発光強度を、ZnS:Cu黄緑色蓄光性 蛍光体を100%にした発光強度比)及びグローカーブのピーク温度値を表1に記載した。

〔実施例6〕

SrCO3	35.1	g
BaCO3	11.8	g
MgO	4.0	g
SiO_2	12.0	g
Eu ₂ O ₃	0.44	g
Dy ₂ O ₃	0.56	g
NH ₄ Br	1.6	g

上記の原料を充分に混合し、アルミナルツボに詰めて電気炉を用い、窒素97%水素3%還元雰囲気中で1200℃で3間焼成した。得られた焼成物を粉砕、水洗、乾燥、篩分を行って蓄光性蛍光体を得た。

この蛍光体は、Sr2.375 Ba0.6 MgSi2 O8:Eu0.025 Dy0.03Br0.015 の組成を有し、365nm紫外線で励起したときの発光スペクトルは図5(曲線c)のとおりで、そのピークは450nmの青色発光蓄光性を有するものであった。また、残光特性は、図9(曲線c)示すように長残光を示した。また、グローカーブは図11(曲線c)のとおりであった。さらに、蛍光体の発光ピーク値、残光特性(照射停止2分後と60分後の発光強度を、ZnS:Cu黄緑色蓄光性蛍光体を100%にした発光強度比)及びグローカーブのピーク温度値を表1に記載した。

〔実施例7~22〕

実施例1と同様の方法で表1に記載の組成を有する実施例7~22の蓄光性蛍光体を得た。実施例7~22の蛍光体の発光ピーク値、残光特性(照射停止2分後と60分後の発光強度を、ZnS:Cu黄緑色発光蓄光蛍光体を100%にした発光強度比)及びグローピーク温度値を表1、及び表2に記載した。

〔実施例23~37〕

実施例2と同様の方法で表3及び表4に記載の組成を有する実施例23~37の蓄光性蛍 光体を得た。実施例23~37の蛍光体の発光ピーク値、残光特性(照射停止2分後と60 分後の発光強度を、ZnS:Cu黄緑色発光蓄光蛍光体を100%にした発光強度比)及び グローピーク温度値を表3、及び表4に記載した。

〔比較例1および3〕

共付活剤元素Ln及びハロゲン元素の配合を省略した以外は、実施例1と同様にして比較例1のSr_{1.995} MgSi₂ O₇:Eu_{0.005} 蓄光性蛍光体を得た。

(比較例2)

共付活剤元素Ln及びハロゲン元素の配合を省略した以外は、実施例2と同様にして比較例2のSr2.97MgSi2 O8:Eu0.03蓄光性蛍光体を得た。

〔比較例3〕

化成オプトニクス社製のZnS:Cu黄緑色発光蓄光性蛍光体(LC-G1)を参照試料とし、。これを比較例3の蛍光体とした。

これら比較例1~3の各蛍光体の発光ピーク波長、残光特性(照射停止2分後と60分後の発光強度をZnS:Cu黄緑色発光蓄光性蛍光体を100%にした発光強度比)及びグローカーブのピーク値を表4に記載した。

産業上の利用分野

本発明は、上記の構成を採用することにより、化学的に安定で、市販のZnS系黄緑色発光蓄光性蛍光体と比較しても、高輝度ではるかに長い残光を示す、青色~緑色蓄光性蛍光体を初めて提供可能とし、表示の他色化多様化に大きく寄与するものである。

表1

化学組成式 (mm)			# \$1208X	展光	残光特性	1
Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Cl0.025 Sr2.97MgSi2O8:Eu0.03Dy0.025Cl0.025 Sr1.995Ca0.8MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Br0.025 Sr2.07Ca0.9MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Br0.025 Sr1.995Ba1.0MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Br0.025 Sr2.375Ba0.6MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Br0.015 Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Cl0.05 Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Br0.03 470 Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Br0.03 Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Br0.03		化学組成式	(mm)	F 43.5%	2077%	(C)
Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Cl0.025 470 Sr2.97MgSi2O8:Eu0.03Dy0.025Cl0.025 460 Sr1.995Ca0.8MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Br0.025 471 Sr2.07Ca0.9MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Br0.025 471 Sr1.995Ba1.0MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Br0.025 450 Sr2.375Ba0.6MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Br0.015 470 Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Gl0.05 470 Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Br0.03 470				را الراب 17	00万级	
Sr2.97MgSi2Og:Eu0.03Dy0.025Cl0.025 460 Sr1.995Ca0.8MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Br0.025 500 Sr2.07Ca0.9MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Cl0.02 471 Sr2.376Ba0.6MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Br0.025 450 Sr2.376Ba0.6MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Br0.015 470 Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Cl0.05 470 Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Br0.03 470	実1		470	480	1540	06
Sr1.995Ca0.8MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Br0.025 500 Sr2.07Ca0.9MgSi2O8:Eu0.03Dy0.025Br0.025 471 Sr1.995Ba1.0MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Br0.025 450 Sr2.375Ba0.6MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Br0.015 470 Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Cl0.05 470 Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Br0.03 470	実2	Sr2.97MgSi2O8:Eu0.03Dy0.025Cl0.025	460	250	800	06
Sr2.07Ca0.9MgSi2O8:Eu0.03Dy0.025Cl0.02 471 Sr1.995Ba1.0MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Br0.025 450 Sr2.375Ba0.6MgSi2O7:Eu0.025Dy0.03Br0.015 450 Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025 470 Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Cl0.05 470 Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Br0.03 470	実3	Sr1.995Ca0.8MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Br0.025	200	180	250	70
Sr _{1.995} Ba _{1.0} MgSi ₂ O ₇ :Eu _{0.005} Dy _{0.025} Br _{0.025} 450 Sr _{2.375} Ba _{0.6} MgSi ₂ O ₈ :Eu _{0.025} Dy _{0.03} Br _{0.015} 450 Sr _{1.995} MgSi ₂ O ₇ :Eu _{0.005} Dy _{0.025} 470 Sr _{1.995} MgSi ₂ O ₇ :Eu _{0.005} Dy _{0.025} Cl _{0.05} 470 Sr _{1.995} MgSi ₂ O ₇ :Eu _{0.005} Dy _{0.025} Br _{0.03} 470	実4	Sr2.07Ca0.9MgSi2O8:Eu0.03Dy0.025Cl0.02	471	155	350	85
Sr2.376Ba0.6MgSi2O8:Eu0.025Dy0.03Br0.015 450 Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025 470 Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Cl0.05 470 Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Br0.03 470	実5	Sr _{1.995} Ba _{1.0} MgSi ₂ O ₇ :Eu _{0.005} Dy _{0.025} Br _{0.025}	450	195	440	100
Sr _{1.995} MgSi ₂ O ₇ :Eu _{0.005} Dy _{0.025} Gl _{0.05} Sr _{1.995} MgSi ₂ O ₇ :Eu _{0.005} Dy _{0.025} Gl _{0.05} Sr _{1.995} MgSi ₂ O ₇ :Eu _{0.005} Dy _{0.025} Br _{0.03} Sr _{1.995} MgSi ₂ O ₇ :Eu _{0.005} Dy _{0.025} Br _{0.03}	寒6	Sr2.375Ba0.6MgSi2O8:Euq.025Dyq.03Brq.015	450	150	200	80
Sr _{1.995} MgSi ₂ O ₇ :Eu _{0.005} Dy _{0.025} Cl _{0.05} 470 Sr _{1.995} MgSi ₂ O ₇ :Eu _{0.005} Dy _{0.025} Br _{0.03} 470	実7	Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025	470	09	180	85
Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Br0.03 470	実8	Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Cl0.05	470	870	2530	95
Sr. or MaSin Or: File collers and E	実9	Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005Dy0.025Br0.03	470	705	1830	95
4.0 1.31.45 1.20 1.24.03.03.03.00.03.00.00.00.00.00.00.00.00.	実10	Sr _{1.97} MgSi ₂ O7:Eu _{0.03} Dy _{0.025} F _{0.01}	470	195	280	08

表2

	化学組成式	発光ピーク	残光	残光特性	グローピーク
		(mu)	5分後	60分後	(Ç)
実11	Sr1.97MgSi2O7:Eu0.03Dy0.025Cl0.025	470	450	066	06
実12	Sr1.97MgSi2O7:Eu0.03Dy0.02Cl0.025	470	330	710	80
実13	Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005Nd0.025Br0.025	470	75	210	02
実14	Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005Tm0.025Br0.025	470	70	200	2 8
実15	Sr _{1.995} MgSi ₂ O ₇ :Eu _{0.005} In _{0.025} Br _{0.025}	470	45	120	5 Z
実16	Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005Bi0.025Br0.025	470	40	110	02
実17	Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005Sn0.025Br0.025	470	45	110	2 8
実18	Sro.395Ba1.8MgSi2O7:Euo.005Dy0.025Bro.025	470	45	930	00
実19	Sr1.995Mg0.9Zn0.1Si2O7:Eu0.005Dy0.026Cl0.025	470	525	1330	08
実20	Sr1.995MgSi1.96Ge0.04O7:Eu0.005Dy0.025Cl0.025	470	330	1200	8
奖21	Sr1.995Mg0.97Cd0.03Si2O7:Eu0.005Dy0.025Cl0.03	470	420	920	75
実22	Sr1.995Mg0.97Be0.03Si2O7:Eu0.005Dy0.025Cl0.025	470	395	006	o d
			- } }	- > >	20

表3

	化学組成式	発光ピーク	残光	残光特性	グローピーク
		(mu)	5分後	60分後	(<u>C</u>)
集23	Sr2.97MgSi2O8:Eu0.03Dy0.025	460	40	150	80
実24	Sr2.97MgSi2O8:Eu0.03Dy0.025Cl0.05	460	300	800	06
実25	Sr2.97MgSi2Og:Eu0.03Dy0.025Br0.03	460	250	750	95
実26	Sr2.97MgSi2O8:Eu0.03Dy0.025F0.025	460	300	750	85
実27	Sr2.97MgSi2Og:Eu0.05Dy0.025Cl0.025	460	280	700	8 8
実28	Sr2.97MgSi2O8:Eu0.05Dy0.025Cl0.025	460	250	009	80
実29	Sr2.97MgSi2O8:Eu0.03Nd0.025Cl0.025	460	230	700	95
奥30	Srz.97MgSi2O8:Eu0.03Tm0.025Cl0.025	460	75	185	8
集31	Sr _{2.97} Ca _{0.9} MgSi ₂ O ₈ :Eu _{0.03} In _{0.025} Cl _{0.025}	460	202	175	95
					,

表4

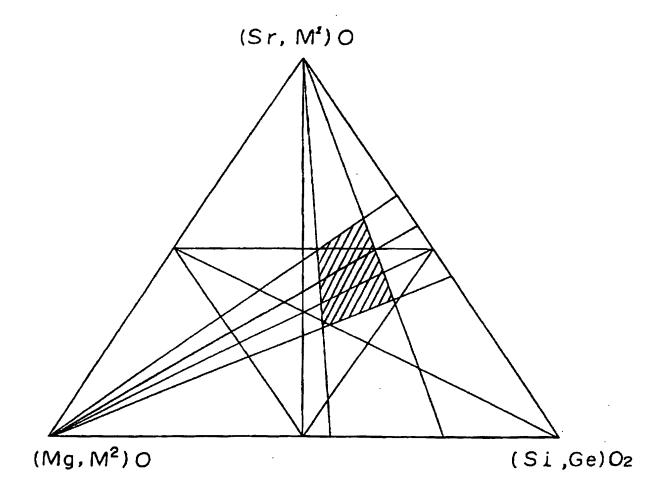
	化学組成式	発光ピーク	残光特性	特性	グローピーク
		(mu)	5分後	9609	(၃)
実32	Sr2.97MgSi2O8:Eu _{0.03} Bi _{0.025} Cl _{0.025}	460	50	120	85
実33	Sr2.97MgSi2O8:Eu0.03Sn0.025Cl0.025	460	85	210	06
実34	Sr2.97Mg0.9Zn0.1Si2O8:Eu0.03Dy0.025Cl0.025	460	100	260	06
実35	Sr2.97Mg0.9Cd0.1Si2O8:Eu0.03Dy0.025Cl0.025	460	09	150	85
実36	Sr2.97Mg0.9Be0.1Si2O8:Eu0.03Dy0.025Cl0.025	460	50	125	8 8
実37	Srz.97Mg1.95Ge0.05Si2O8:Eu0.03Dy0.025Cl0.03	460	43	115	08
比1	Sr1.995MgSi2O7:Eu0.005	470	6	0	08
比2	Srz.97MgSi2O8:Euq.03	460	7.5	, c	8 8
比3	ZnS:Cu	516	100	100	2061
				2	140

請求の範囲

- 1. Eu付活珪酸塩蓄光性蛍光体において、組成式m(Sr_{1-a} M¹ a)O·n(Mg_{1-b} M² b)O·2(Si_{1-c} Ge_c)O₂:Eu_x Lny で表され、式中M¹ はCa及びBaから選択された一種以上の元素、M² はBe,Zn及びCdから選択された一種以上の元素、共付活剤LnはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、B、Al、Ga、In、Tl、Sb、Bi、As、P、Sn、Pb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Cr及びMnから選択された一種以上の元素を示し、式中a、b、c、m、n、x及びyは下記の範囲にあり、かつ、前記蛍光体はF、Cl、Br及びIから選択された一種以上のハロゲン元素を、1×10⁻⁵~1×10⁻¹g·atm/母体1モルの範囲で含有することを特徴とする蓄光性蛍光体。
 - $0 \le a \le 0.8$
 - $0 \le b \le 0.2$
 - 0 ≦c≦ 0.2
 - $1.5 \leq m \leq 3.5$
 - $0.5 \le n \le 1.5$
 - $1\times10^{-5} \leq x \leq 1\times10^{-1}$
 - $1\times10^{-5} \leq y \leq 1\times10^{-1}$
- 2. 前記m値が1.7 ≦m≦ 3.3なる条件を満たすことを特徴とする請求の範囲第1項 に記載の蓄光性蛍光体。
- 3. 前記共付活剤LnがDy、Nd、Tm、Sn、In及びBiから選択された一種以上の元素であることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第2項記載の蓄光性蛍光体。
- 4. 140~450nmの範囲の紫外線及び/又は可視光による

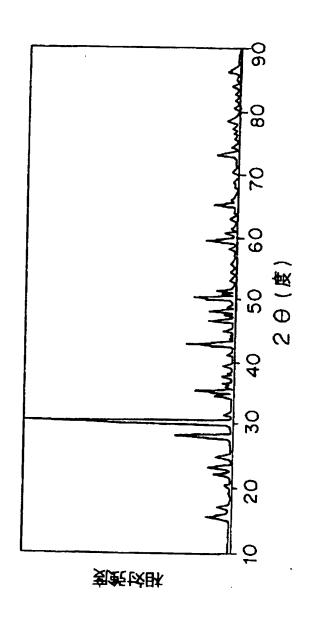
励起後加熱昇温するときに、少なくとも室温以上おいてに熱蛍光を呈することを 特徴とする請求の範囲第1項~第3項のいづれか1項に記載の蓄光性蛍光体。

第 1 図



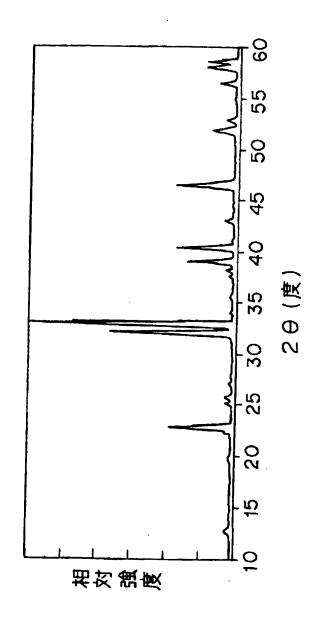
2/11

第 2 図

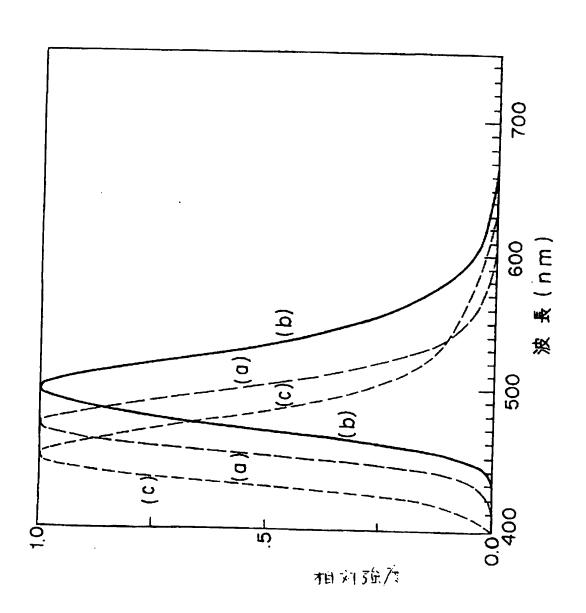


3/11

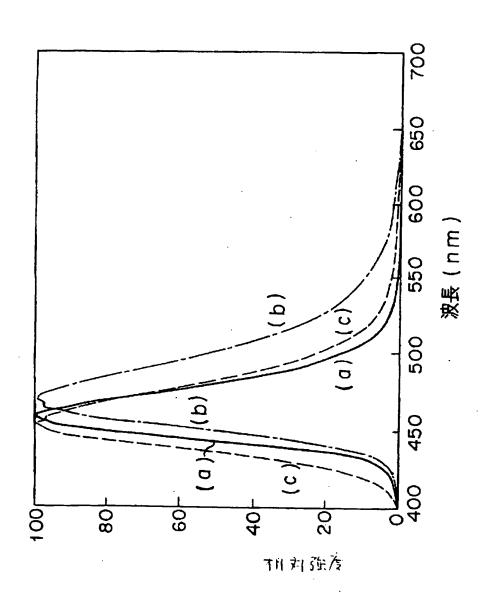
第 3 図



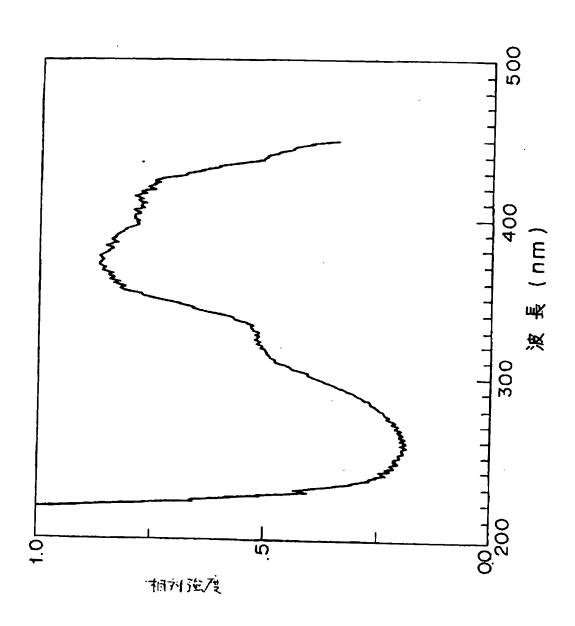
第 4 図



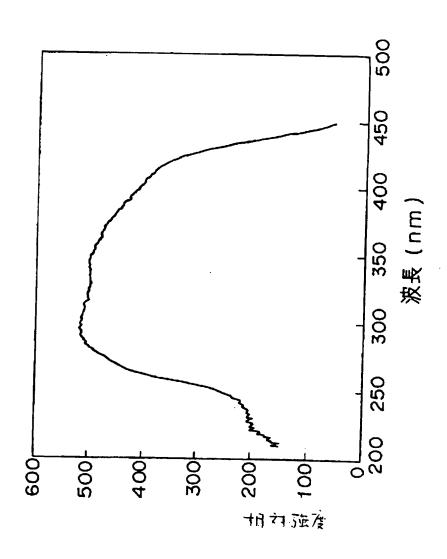
第 5 図



第 6 図

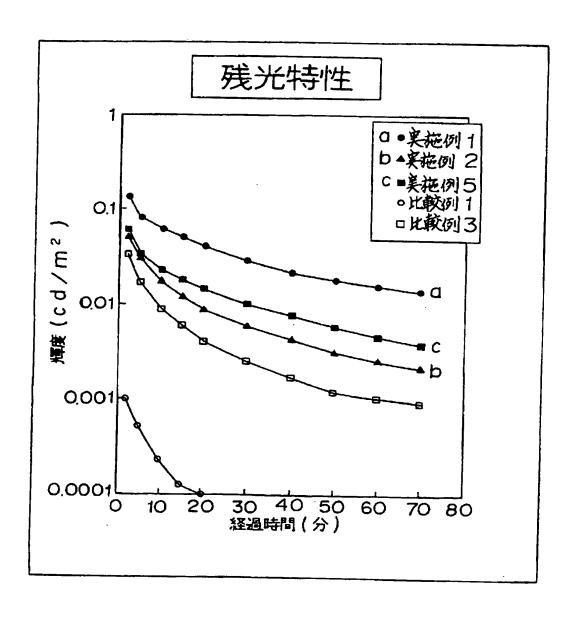


第7図

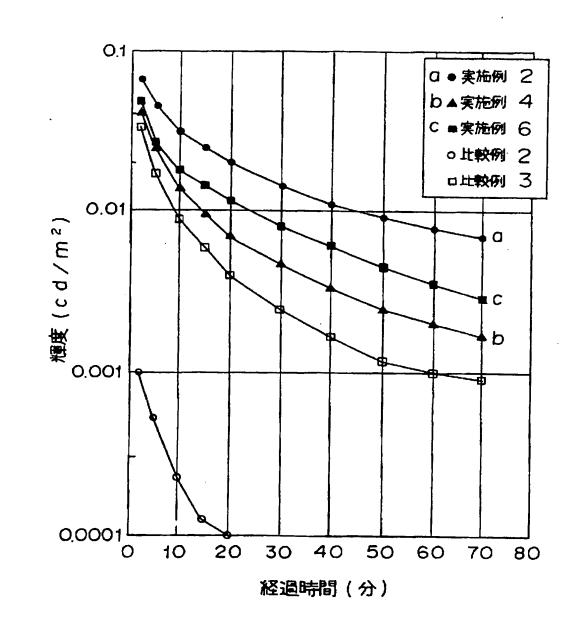


WO 97/27267

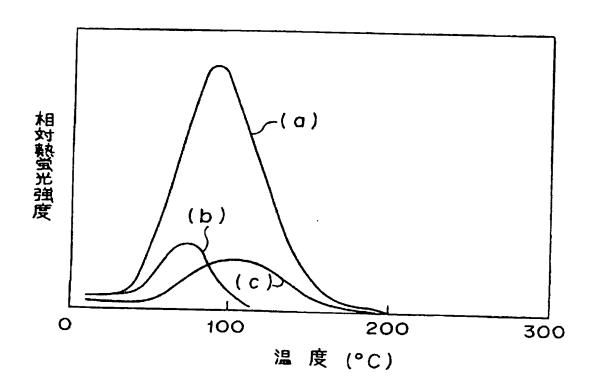
8/₁₁ 第 8 図



9/₁₁ 第 9 図

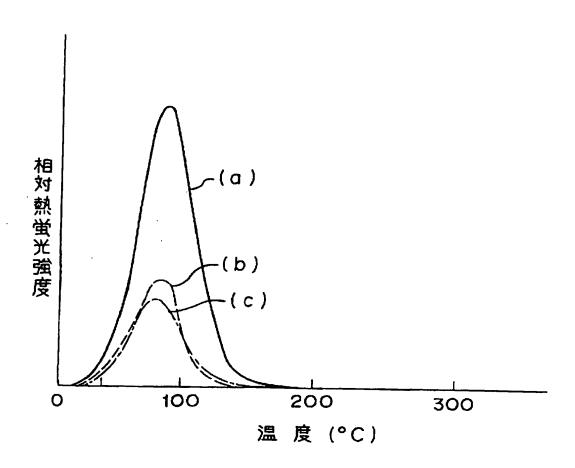


第 10 図



11/11

第 1 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02149

A JP, 7-11250, A (Nemoto & Co., Ltd.), January 13, 1995 (13. 01. 95), Claim & EP, 622440, Al & US, 5424006, A & CN, 1095748, A P,A JP, 8-127772, A (Nemoto & Co., Ltd.), May 21, 1996 (21. 05. 96), Claim & EP, 710709, Al P,A JP, 8-73845, A (Nichia Chemical K.K.), March 19, 1996 (19. 03. 96), Claim (Family: none) A JP, 50-49177, A (Toshiba Corporation), May 1, 1975 (01. 05. 75), Claim (Family: none) A JP, 50-49178, A (Toshiba Corporation), May 1, 1975 (01. 05. 75), Claim (Family: none) X Further documents are listed in the continuation of Box C. Special categories of cited documents: document of fining the general state of the art which is not considered to involve the service document bet published on or after the international filing date or relief document between the priority date document or other means document referring to as oral disclosure, use, exhibition or other means document referring to as oral disclosure, use, exhibition or other means document referring to as oral disclosure, use, exhibition or other means document referring to as oral disclosure, use, exhibition or other means document referring to as oral disclosure, use, exhibition or other means document referring to as oral disclosure, use, exhibition or other means document referring to as oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed. Document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed. Document published prior to the international search orange objects the priority date claimed investion cannot to combined with one or man of the same patient family accument of particular relevance, the claimed investion cannot to combine the priority date claimed investion cannot t		ASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
B. FIELDS SEARCHED	Int	. Cl ⁶ C09K11/59, 11/66		
B. FIELDS SEARCHED	According	to International Patent Classification (IPC) or to be	oth national classification and IPC	
Int. C16 C09K11/59, 11/61, 11/66 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category* Clation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim N. A JP, 7-11250, A (Nemoto & Co., Ltd.), January 13, 1995 (13. 01. 95), Claim & Ep. 622440, Al & US, 5424006, A & CN, 1095748, A P, A JP, 8-127772, A (Nemoto & Co., Ltd.), May 21, 1996 (21. 05. 96), Claim & Ep. 710709, Al P, A JP, 8-73845, A (Nichia Chemical K.K.), March 19, 1996 (19. 03. 96), Claim (Family: none) A JP, 50-49177, A (Toshiba Corporation), May 1, 1975 (01. 05. 75), Claim (Family: none) A JP, 50-49178, A (Toshiba Corporation), May 1, 1975 (01. 05. 75), Claim (Family: none) Separate family annex. Forther document sare listed in the continuation of Box C. See patent family annex. To document defining the general state of the arm which is not considered in principle relevance. The claimed investion asset in special reason to published prior to the international state of the arm which is not considered in principle relevance. The claimed investion asset in special reason is special reason to a special reason to a see of another claim or other states and the principle or theory underlying the international search considered to involve as investions step when the document with any princip date of the servation or other states are searched as a prediction of the international search Coctober 21, 1996 (21. 10. 96) To document referring to as oral disclosure, use, subhibition or other states are searched to involve as investions step when the document should be principle and step when the document should be principle and the servation or other states of the servation of the servation of the international search comments of the same patent family To document referr				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category* Gistion of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. A JP, 7-11250, A (Nemotto & Co., Ltd.), January 13, 1995 (13, 01. 95), Claim & EP, 622440, A1 & US, 5424006, A & CN, 1095748, A P,A JP, 8-127772, A (Nemotto & Co., Ltd.), May 21, 1996 (21. 05. 96), Claim & EP, 710709, A1 P,A JP, 8-73845, A (Nichia Chemical K.K.), March 19, 1996 (19. 03. 96), Claim (Family: none) A JP, 50-49177, A (Toshiba Corporation), May 1, 1975 (01. 05. 75), Claim (Family: none) A JP, 50-49178, A (Toshiba Corporation), May 1, 1975 (01. 05. 75), Claim (Family: none) X Further documents are listed in the continuation of Box C. Special casports of cited documents: Considered and substitute relevance is a specifical control to the publication date of soother cluston or other special reasons is specifical. To document published or or the international filing date to take the control of particular relevance; calculation diversion canasit of the same patient family annex. To document published protor the international filing date but later than the special reason is a specifical. To document published protor the international filing date but later than the special reason is a specifical. To document published protor the international filing date but later than protory date claimed for the considered of particular relevance; the claimed revenue considered on the considered of particular relevance; the claimed revenue considered on the considered of particular relevance; the claimed revenue considered on the considered of particular relevance; the claimed revenue considered on the considered of particular relevance; the claimed revenue considered o	Minimum d	ocumentation searched (classification system followed	by classification symbols)	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim N. J. J. P., 7-11250, A. (Nemoto & Co., Ltd.), January 13, 1995 (13. 01. 95), Claim & Ep., 622440, A1 & US, 5424006, A & CN, 1095748, A P., A. J. J. P., 8-127772, A. (Nemoto & Co., Ltd.), May 21, 1996 (21. 05. 96), Claim & Ep., 710709, A1 P., A. J. J. P., 8-73845, A. (Nichia Chemical K.K.), March 19, 1996 (19. 03. 96), Claim (Family: none) A. J.				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category* Glation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. A JP, 7-11250, A (Nemoto & Co., Ltd.), January 13, 1995 (13. 01. 95), Claim & EP, 622440, A1 & US, 5424006, A & CN, 1095748, A P,A JP, 8-127772, A (Nemoto & Co., Ltd.), May 21, 1996 (21. 05. 96), Claim & EP, 710709, A1 P,A JP, 8-73845, A (Nichia Chemical K.K.), March 19, 1996 (19. 03. 96), Claim (Family: none) A JP, 50-49177, A (Toshiba Corporation), May 1, 1975 (01. 05. 75), Claim (Family: none) A JP, 50-49178, A (Toshiba Corporation), May 1, 1975 (01. 05. 75), Claim (Family: none) X Further documents are listed in the continuation of Box C. Special casegories of clied documents: document daffaling the general state of the sit which is not considered to be of particular relevance; the claimed inversation and clied councers to the state which is not considered to involve as a investigation and the investion of other claims of the considered to involve as investigation of the councers the claims of particular relevance; the claims of involve as a investigation of the councers that the major throw doubts on priority data(s) or other intermational filing date to priority data claimed priority data (slaimed date of as other claims or other claims of considered to involve as a investigation of the councers published prior to the laternational filing date but later has a document published prior to the international filing date but later has a document published prior to the international filing date but later than a document published prior to the international search priority data claimed O'councers the councers published prior to the international search priority data claimed O'councers the councers published prior to the international search Councers to family date claimed O'councers the councers published prior to the international search Councers to family date claimed O'councers the claim of the priority claim (a) or other Councers to family dat	Documenta	tion searched other than minimum documentation to the	e extent that such documents are included in t	he fields searched
Category* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. A JP, 7-11250, A (Nemoto & Co., Ltd.), January 13, 1995 (13. 01. 95), Claim & EP, 622440, Al & US, 5424006, A & CN, 1095748, A P,A JP, 8-127772, A (Nemoto & Co., Ltd.), May 21, 1996 (21. 05. 96), Claim & EP, 710709, Al P,A JP, 8-73845, A (Nichia Chemical K.K.), March 19, 1996 (19. 03. 96), Claim (Family: none) A JP, 50-49177, A (Toshiba Corporation), May 1, 1975 (01. 05. 75), Claim (Family: none) A JP, 50-49178, A (Toshiba Corporation), May 1, 1975 (01. 05. 75), Claim (Family: none) X Further documents are listed in the continuation of Box C. Special categories of cited documents:	Electronic d	ata base consulted during the international search (nam	e of data base and, where practicable, search	terms used)
A JP, 7-11250, A (Nemoto & Co., Ltd.), January 13, 1995 (13. 01. 95), Claim & EP, 622440, Al & US, 5424006, A & CN, 1095748, A P, A JP, 8-127772, A (Nemoto & Co., Ltd.), May 21, 1996 (21. 05. 96), Claim & EP, 710709, Al P, A JP, 8-73845, A (Nichia Chemical K.K.), March 19, 1996 (19. 03. 96), Claim (Family: none) A JP, 50-49177, A (Toshiba Corporation), May 1, 1975 (01. 05. 75), Claim (Family: none) A JP, 50-49178, A (Toshiba Corporation), May 1, 1975 (01. 05. 75), Claim (Family: none) X Further documents are listed in the continuation of Box C. Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered and not in conflict with the application but cited to understate the principle or theory and principle relevance; the claimed investion cannot be special reason (as specifical states or as one claim or other means "A" document published arior to the international filing date or the counter that is document in the priority data claimed "A" document referring to as oral disclosure, use, exhibition or other means "B" document published prior to the international filing date but later than the priority data claimed October 21, 1996 (21. 10. 96) Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Telephone No.	C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Claim & EP, 622440, Al & US, 5424006, A & CN, 1095748, A P, A JP, 8-127772, A (Nemoto & Co., Ltd.), May 21, 1996 (21. 05. 96), Claim & EP, 710709, Al P, A JP, 8-73845, A (Nichia Chemical K.K.), 1 - 4 March 19, 1996 (19. 03. 96), Claim (Family: none) A JP, 50-49177, A (Toshiba Corporation), 1 - 4 May 1, 1975 (01. 05. 75), Claim (Family: none) A JP, 50-49178, A (Toshiba Corporation), 1 - 4 May 1, 1975 (01. 05. 75), Claim (Family: none) X Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex. Special categories of cited documents: A document diffusing the general state of the art which is not considered to be of particular relevance in the priority distriction of the continuation of the continuation of the continuation of the priority data claims. W Further document published on or after the international filing date or priorit data counsent the fluids the publication date of another citation or other continuation of the continuation of the continuation of the internation date of another citation or other continuation of particular relevance; the claimed invention cannot to considered to involve an invention cannot to considered to involve as inventive and considered to i	Category*		<u></u>	Relevant to claim No.
May 21, 1996 (21. 05. 96), Claim & EP, 710709, A1 P, A JP, 8-73845, A (Nichia Chemical K.K.), March 19, 1996 (19. 03. 96), Claim (Family: none) A JP, 50-49177, A (Toshiba Corporation), May 1, 1975 (01. 05. 75), Claim (Family: none) A JP, 50-49178, A (Toshiba Corporation), May 1, 1975 (01. 05. 75), Claim (Family: none) X Further documents are listed in the continuation of Box C. Special categories of cited documents: A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance: A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance: A document defining the general state of the art which is not considered to consource the principle or theory underlying the investion so the cited to establish the publication date of another citation or other cited to establish the publication date of another citation or other document referring to as or and disciosure, use, exhibition or other means P document published prior to the international filing date but later than document published prior to the international search Cottober 21, 1996 (21. 10. 96) Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Telephone No.	A	January 13, 1995 (13. 01. Claim & EP, 622440, A1 & U	95).	1 - 4
March 19, 1996 (19.03.96), Claim (Family: none) A JP, 50-49177, A (Toshiba Corporation), May 1, 1975 (01.05.75), Claim (Family: none) A JP, 50-49178, A (Toshiba Corporation), May 1, 1975 (01.05.75), Claim (Family: none) X Further documents are listed in the continuation of Box C. Special categories of cited documents: A document defining the general state of the art which is not considered to to be of particular relevance of the art which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) C document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other means P document referring to as oral disclosure, use, exhibition or other means P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Comment of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document considered to involve an inventive step when the document considered to involve an inventive step when the document considered to involve an inventive step when the document considered to involve an inventive step when the document considered to involve an inventive step when the document considered to involve an inventive step when the document considered to involve an inventive step when the document considered to involve an inventive step when the document considered to involve an inventive step when the document considered to involve an inventive step when the document considered to involve an inventive step when the document considered to involve an inventive step when the document considered to involve an inventive step when the document considered to involve an inventive step when the document considered to involve an inventive step when the document considered to involve an inventive step when the document considered to involve an inventive step when the document considered to involve an inventive step when the document conside	P,A	may 21, 1996 (21. 05. 96).	Co., Ltd.),	1 - 4
May 1, 1975 (01. 05. 75), Claim (Family: none) A JP, 50-49178, A (Toshiba Corporation), May 1, 1975 (01. 05. 75), Claim (Family: none) X Further documents are listed in the continuation of Box C. Special categories of cited documents: A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance: B earlier document but published on or after the international filling date or priorid date and not in conflict with the application but cited to understate the principle or theory underlying the invention cannot be considered to particular relevance: C document which may throw doubts on priority claim(s) or which is special reason (as specified) O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means P document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed T document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed T document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed T document published prior to the international search October 21, 1996 (21. 10. 96) Date of the actual completion of the international search October 21, 1996 (21. 10. 96) Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office T elephone No.	P,A	March 19, 1996 (19. 03. 96	mical K.K.),	1 - 4
May 1, 1975 (01. 05. 75), Claim (Family: none) X Further documents are listed in the continuation of Box C. Special categories of cited documents: A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance to be of particular relevance to be of particular published on or after the international filling date and not in conflict with the application but cited to understate the principle or theory underlying the invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone to considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone. The constant of particular relevance is the particular relevance in considered to involve an invention cannot be conside	A	May 1, 1975 (01. 05. 75).	orporation),	1 - 4
Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filling date or priority date and not in conflict with the application but cited to understate the principle or theory underlying the invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed "A" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document combined with one or more other such documents, such combination be international search occurrent published prior to the international filling date but later than the priority date claimed "A" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document combined with one or more other such documents, such combination be international search occurrent published prior to the international search occurrent published prior to the international search occurrent published after the internation but cited to understate the principle or theory underlying the invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document step when the document occurrent published prior to the international cannot be considered to involve an inventive step when the document occurrent published prior to the international cannot be considered to involve an inventive step when the focument occurrent published prior to the internation cannot be considered to involve an inventive step when the focument occurrent published prior to the international filling date or prior to the internation cannot be considered to involve an inventive step when the focument occurrent publi	•	May 1, 1975 (01. 05. 75).	orporation),	1 - 4
Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance to be of particular relevance to be of particular relevance to document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as special reaso	X Furthe	r documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	
special reason (as specified) 'O'' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P'' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search October 21, 1996 (21. 10. 96) Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No. Telephone No.	"A" documento be of periode de cumento documento documen	of defining the general state of the art which is not considered particular relevance occument but published on or after the international filling date it which may throw doubts on priority claim(a) or publish in	"T" later document published after the inter date and not in conflict with the applic the principle or theory underlying the e "X" document of particular relevance; the coasidered govel or cannot be considered	ation but cited to understand invention claimed invention cannot be ered to involve an inventive
document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed The document member of the same patent family The priority date claimed The prior	special n "O" documen	establish the publication date of another citation or othe	"Y" document of particular relevance; the considered to involve an inventive	claimed invention cannot be
October 21, 1996 (21. 10. 96) Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No. Date of mailing of the international search report October 29, 1996 (29. 10. 96) Authorized officer Telephone No.	"P" documen	at published prior to the international filing date but later that ity date claimed	second applicate to a beason section in the	e art
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No. Authorized officer Telephone No.				
Japanese Patent Office Facsimile No. Telephone No.			, 2550 (/	,
Telephone No.			Authorized officer	
Telephone No.				
rm PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)			Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02149

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant		1
λ.		passages	Relevant to claim N
А	JP, 48-37714, B1 (N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken), November 13, 1973 (13. 11. 73), Claim & DE, 1802060, A1 & FR, 1590046, A & GB, 1205298, A	5	1 - 4
A	JP, 48-37715, B1 (N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken), November 13, 1973 (13. 11. 73), Claim & DE, 1801486, A1 & FR, 1603626, Al & GB, 1205319, A	5	1 - 4
A	JP, 49-38434, B1 (Silvania Electric Produ Inc.), October 17, 1974 (17. 10. 74), Claim & GB, 1199541, A & US, 3544482, A	ucts	1 - 4
A	JP, 51-119690, A (Mitsubishi Electric Cor October 20, 1976 (20. 10. 76), Claim (Family: none)	ep.),	1 - 4

A. 発明の 	属する分野の分類(国際特許分類(IPC))		
Int. Cl*	C09K 11/59, 11/66		
B. 調査を	行った分野		
	最小限資料(国際特許分類(IPC))		
Int. Cl°	C09K 11/50 11/61		
2310. 01	C09K 11/59, 11/61, 11/	6 6	
■ 小間数k(1)	M (n) Fruit ma fill the A 4		
双小()() 黄州(以)	外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
han a transfer of the state of			
国際調査で使	用した電子データベース(データベースの名移	ケ、調査に使用した用語)	
	_		
C. 関連す	ると認められる文献		
引用文献の			関連する
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連する	ときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, 7-11250, A (根本特殊化学	株式会社)	
	13.1月.1995 (13.01.95	(i),	1-4
	特許請求の範囲 &EP, 622440, A1		İ
	&US, 5424006, A		{
	&CN, 1095748, A		
Р, А	JP, 8-127772, A (根本特殊化	学生才会社)	
	21,5月,1996 (21,05,98) ,·	1-4
	特許請求の範囲 &EP, 710709, A1		
	==, , 10, 03, R1		
X C欄の続き	にも文献が列挙されている。		
		パテントファミリーに関する別	紙を参照。
	ウカテゴリー Tのちろす料ではなく Mathematical American	の日の後に公安された文献	
ьo	『のある文献ではなく、一般的技術水準を示す	学出来) マベシー	れた文献であって
「E」先行文制	ではあるが、国際出願日以後に公表されたも	て出願と矛盾するものではなく、 論の理解のために引用するもの	発明の原理又は理
の 「L(優先権主	張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行	- 「X」特に関連のある文献であって、当	族文献のみで発明
は右しく	は他の特別な理由を確立するために引用する。	の新規性又は進歩性がないと考え 「Y」特に関連のある文献であって、当	られるもの
文献 (理	!田を付す)	上の文献との、当業者にとって自	明である組合せに
「P」国際出版	る開示、使用、展示等に官及する文献 日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出題	よって運歩性がないと考えられる	もの
		「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了		国際調査報告の発送日 29.1	0 -
	21. 10. 96		^{0.9} 6
国際調査機関の	名称及びあて先	特許庁審査官(権限のある職員)	4H 9280
国本日 雅	特許庁 (ISA/JP) 便番号100	山本昌広	3280
	千代田区霞が関三丁目4番3号	والمعالم المراجع	
		電話番号 03-3581-1101	内線 3444

C (統き) . 引用文献の	関連すると認められる文献	
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Р, А	JP, 8-73845, A (日亜化学工業株式会社), 19.3月.1996 (19.03.96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 50-49177, A(東京芝浦電気株式会社), 1. 5月. 1975(01. 05. 75), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 50-49178, A (東京芝浦電気株式会社), 1.5月.1975 (01.05.75), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 48-37714, B1 (エヌ・ペー・フィリウフ*ス・フルーイランペ・ンフアフ*リケン), 13. 11月、1973 (13. 11. 73), 特許請求の範囲 &DE, 1802060, A1 &FR, 1590046, A5 &GB, 1205298, A	1-4
A	JP, 48-37715, B1 (エヌ・ベー・フィリウブ・ス・フルーイランベ・ンフアファリケン), 13.11月、1973 (13.11.73), 特許請求の範囲 &DE, 1801486, A1 &FR, 1603626, A5 &GB, 1205319, A	1-4
A	JP, 49-38434, B1 (シルバニア・エレクトリツク・プロダクワ・インコーポレーテウド), 17. 10月. 1974 (17. 10. 74), 特許請求の範囲 &GB, 1199541, A &US, 3544482, A	1-4
A	JP, 51-119690, A (三菱電機株式会社), 20.10月.1976 (20.10.76), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4